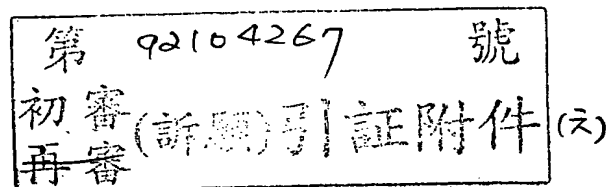


**NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE**

**Patent number:** JP2000113872  
**Publication date:** 2000-04-21  
**Inventor:** YOSHIHISA HIROYOSHI  
**Applicant:** YUASA CORP  
**Classification:**  
- international: H01M2/16; D04H3/00; H01M10/40  
- european:  
**Application number:** JP19980285803 19981008  
**Priority number(s):**

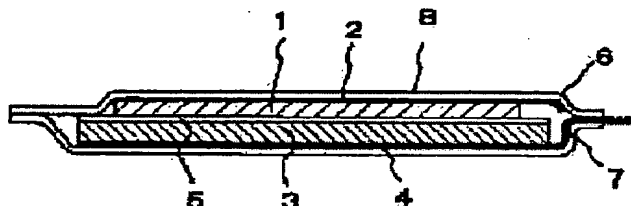
Also published as:

JP2000113872 (A)

**Abstract of JP2000113872**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in reliability and electrical performance and suitable for mass production by using a nonaqueous polymer gel electrolyte or a polymer solid electrolyte expected for high safety.

**SOLUTION:** This nonaqueous electrolyte secondary battery contains a polymer gel electrolyte or a polymer solid electrolyte. A matrix constituting a separator 5 is made of a nonwoven fabric having the average fiber diameter of 2  $\mu$ m or below, the METSUKU (mass per unit area) quantity of 7-20 g/m<sup>2</sup>, the fiber filling factor of 35% or below and the maximum bore diameter of 25  $\mu$ m or below.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-113872  
(P2000-113872A)

(43) 公開日 平成12年4月21日 (2000.4.21)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P 4 L 0 4 7
D 0 4 H 3/00		D 0 4 H 3/00	G 5 H 0 2 1
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	D 5 H 0 2 9
			B

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-285803  
(22) 出願日 平成10年10月8日 (1998.10.8)

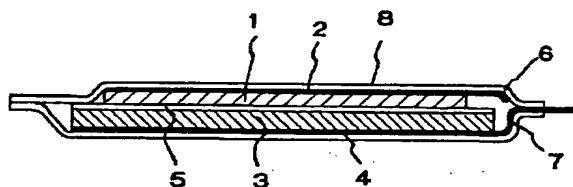
(71) 出願人 000006688  
株式会社ユアサコーポレーション  
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号  
(72) 発明者 吉久 洋悦  
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内  
Fターム (参考) 4L047 AA14 AA21 CA19 CB10 CC12  
5H021 BB01 BB12 CC02 CC04 EE04  
EE08 HH00 HH01 HH03  
5H029 AJ02 AJ14 AK03 AL07 AM03  
AM05 AM07 AM16 BJ04 CJ02  
CJ23 DJ04 HJ00 HJ05 HJ06

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は高い安全性が期待される、非水系の高分子ゲル電解質または高分子固体電解質を用いた非水電解質二次電池において、信頼性及び電気的性能に優れ、かつ量産に適した電池を提供することを目的とする。

【構成】 電解質が高分子ゲル電解質または高分子固体電解質からなる電池であって、セパレータを構成するマトリックスが、平均繊維径2 $\mu$ m以下、目付け量7~20 g/m<sup>2</sup>、繊維充填率35%以下、最大孔径25 $\mu$ m以下の不織布からなる非水電解質二次電池とすることで、上記目的を達成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質が高分子ゲル電解質または高分子固体電解質からなる電池であって、セパレータを構成するマトリックスが、平均繊維径 $2\mu\text{m}$ 以下、目付け量 $7\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 、繊維充填率 $35\%$ 以下、最大孔径 $25\mu\text{m}$ 以下の不織布からなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 不織布の材質が、ポリオレフィンまたはポリエステルである請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 平均繊維径 $2\mu\text{m}$ 以下、目付け量 $7\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 、繊維充填率 $35\%$ 以下、最大孔径 $25\mu\text{m}$ 以下の不織布からなるセパレータを準備し、正極、セパレータ、負極を積層した後、該積層体に重合性モノマーまたはポリマーを含む液状の電解質の前駆体を含浸した後、電解質の前駆体を硬化させてゲル状電解質もしくは固体電解質を形成することを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質がリチウムイオン導伝性の高分子ゲル電解質または高分子固体電解質である非水電解質二次電池に関するものであり、特にエネルギー密度が高く、安全性に優れかつ量産に適した非水電解質二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、二次電池の中でリチウム二次電池が、容積効率、重量効率ともに極めて高いところからポータブル機器の電源や電気自動車の電源として注目され、小型機器の電源として実用化されて久しい。中でも負極にリチウムイオンを吸蔵放出する機能を有する炭素材料を用いたリチウムイオン電池が、金属リチウムを負極とする二次電池に比べサイクル性能が良いこと、安全性が高いところから広く実用化されている。

【0003】更に、形状の選択の自由度が大きいこと、安全性が高いこと等の優位性を考慮して従来の液状の電解液に換えて、固体電解質を用いた電池が開発されている。固体電解質には高分子と電解液のゲルで構成される高分子ゲル電解質や、高分子にリチウム塩を溶解させリチウムイオン電導性を持たせた高分子固体電解質等がある。

【0004】従来のゲル電解質や固体電解質を用いた非水系二次電池では、液式の非水系二次電池同様、その正極活物質はコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )等の粒子から成り、その平均粒径は $1\sim 10\mu\text{m}$ 、正極合剤層に占める容積充填密度は $50\sim 60\%$ と液式電池と同一であった。

【0005】高分子ゲルを構成する高分子材料は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のフッ素樹脂やポリア

クリロニトリル(PAN)、ポリメチルメタアクリレート(PMMA)、ポリエチレンオキシド(PEO)等である。また、溶剤は炭酸エチレン(EC)、炭酸プロピレン(PC)などの環状炭酸エステル、炭酸ジメチル(DMC)等の鎖状炭酸エステル、ガンマブチロラクトン( $\gamma\text{-BL}$ )、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン(DEE)等のエーテル類である。塩は過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、4フッ化ほう酸リチウム( $\text{LiBF}_4$ )、6フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )等である。

【0006】従来に於いても高分子ゲル電解質や高分子固体電解質を多孔性の高分子マトリックスフィルムに充填した電池が開示されている。例えば、特開昭63-40270号公報には不織布等の多孔性フィルムに充填する例が、また、特開平1-158051号公報には多孔性ポリオレフィンフィルムに充填する例が開示されている。

【0007】しかし、従来の電池においては以下に記す欠点があった。即ち、不織布がマトリックスである場合においては、正極と負極を積層させる前にマトリックスに電解質を含浸して重合硬化させておかないと短絡が生じる場合があった。特に目付け量の小さい不織布の場合に短絡発生の頻度が高かった。従って、短絡の発生を避けるために目付け量の大きいものにする必要があった。

【0008】また、マトリックスが多孔性ポリオレフィンフィルムである場合、電解質の含浸が非常に困難であり、セパレータ層の伝導度が低く、電池の高率放電特性が低いという問題があった。

【0009】そこで、以上記述した従来電池の欠点を克服し、かつ量産に適した電池の開発が求められていた。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の如き従来の高分子ゲル電解質および高分子固体電解質系の非水二次電池の欠点を解消し、電気的特性は無論のこと、信頼性および量産性に優れた二次電池を提供するものである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】セパレータをポリプロピレン(PP)やポリエチレン(PE)等のポリオレフィン製またはポリエステル製の不織布から成るマトリックス中に高分子ゲル電解質または高分子固体電解質を含浸させた構成とする。そして、該不織布の平均繊維径を $2\mu\text{m}$ 以下、目付け量を $7\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 、繊維充填率を $35\%$ 以下、最大孔径を $25\mu\text{m}$ 以下とする。平均繊維径が $2\mu\text{m}$ 以下の細い繊維が最大孔径 $25\mu\text{m}$ で均一にち密に存在しているため、目付け量が小さく、繊維充填比率が小さいにもかかわらず短絡の発生が無い。また、目付け量が小さいのでセパレータ層の厚さを約 $30\sim 50\mu\text{m}$ と小さくでき、かつ繊維充填率が低いのでセパレータ層の電気伝導性が高く電気的特性に優れた電池を得

ることが可能になる。

【0012】また、後述の液体状の電解質前駆体の不織布へのしみこみが速いので含浸工程がスムーズに進む。

【0013】更に、正極、上記不織布、負極を積層後重合性モノマーまたはポリマーを含む液状の電解質前駆体を含浸して後モノマーを重合させゲルまたは固体状の電解質とする。本方法により、正極、不織布、負極がいずれも乾燥状態で積層するのでハンドリングが容易であり、含浸と電解質の硬化工程が1度で済み、一体硬化なので正極とセパレータ、セパレータと負極の界面のコンタクトが良好となるという効果が得られる。

【0014】マトリックスフィルムの材質をPP、PEなどのポリオレフィン、もしくはポリエステルにする。これらは汎用性で安価であり、化学的および電気化学的安定性に優れているので、電池に組み込まれた状態でも膨潤して寸法上の変化を生じたり、変質したりすることが無い。

【0015】

【発明の実施の形態】図1は本発明に係る高分子ゲル電解質電池の断面図である。1は厚さ約100 $\mu$ mの正極である。正極1は活物質である平均粒径約10 $\mu$ mのコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)粉末と導電剤であるカーボンブラック粉末と結着剤およびゲル電解質または高分子固体電解質で構成される。結着剤はPVDF等であり、従来電池と同一である。結着剤樹脂の粉体に対する比率は2~10重量%、さらに望ましくは3~5重量%である。正極合剤層1に占めるの活物質、導電剤および結着剤の容積比率は50~60%である。残りの40~50%の空間を電解質が占めている。ゲル電解質の場合は高分子と溶剤およびリチウム塩から成る。高分子材料は前記の如くPVDF、PAN、ビスフェノールA、PEO系樹脂等である。溶剤は前記の如くEC、PC等の環状炭酸エステル、DMC等の鎖状炭酸エステル、 $\gamma$ -BL等のラクトン、DME、DEE等のエーテル系溶剤が適用できる。リチウム塩も前記の如くLiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>等である。溶剤+リチウム塩のゲル電解質に占める比率は60重量%以上、さらに望ましくは70重量%以上である。高分子固体電解質の場合は架橋タイプのPEO等の高分子とリチウム塩で構成される。

【0016】3は厚さ約90 $\mu$ mの負極である。負極3は活物質である例えば黒鉛等の平均粒径約5 $\mu$ mの炭素粉末と正極同様結着剤およびゲル電解質または高分子固

体電解質で構成される。結着剤樹脂の炭素との比率は2~10%、更には4~9%が望ましい。負極合剤層3に占める炭素粉末と結着剤の容積比率は60~70%である。残りの30~40%の空間を正極と同一組成のゲル電解質または高分子固体電解質が占めている。負極合剤層3は負極集電体である銅(Cu)箔4上に担持されている。

【0017】5はセパレータである。セパレータの厚さは50 $\mu$ m以下、特に20~40 $\mu$ mが好ましい。セパレータ5は前記不織布のマトリックスフィルムと正極および負極と同一組成の高分子ゲル電解質または高分子固体電解質で構成される。電解質はマトリックスフィルムの細孔の空間を占める。

【0018】マトリックスフィルムである不織布は予めカレンダーロール掛けされたもののほうが電解質前駆体液とのなじみが良く、液の浸透性に優れるので好ましい。なお、6は正極端子、7は負極端子、8はパッケージである。

【0019】正極、負極、およびセパレータを構成する電解質は、電極とセパレータが積層された後に液状の前駆体を含浸され、その後硬化されて成る。ゲル電解質を例にとると電解液にPVDFやPAN等のポリマーを添加した後、80~100℃に加熱し溶液にしたものを積層体中含浸し、冷却してゲルと成す。また、ビスフェノールAジアクリレートのように重合性モノマーの電解液溶液を積層体中含浸させた後に熱架橋等により硬化させてゲルと成すこともできる。

【0020】高分子固体電解質の場合は、重合性のポリマーである液状のポリエチレンオキシドジアクリレートとリチウム塩から成る前駆体溶液を積層体中含浸した後、熱架橋により硬化させて固体電解質と成す。

【0021】このように積層後に電解質を硬化させる方式では正極、セパレータ、負極を構成する電解質が一体となり、固体電解質系で問題になることの多い界面のコンタクトが極めて良好である。

【0022】表1はセパレータを構成するマトリックスフィルムの物性と、それをセパレータとするゲル電解質電池の特性を示したものである。放電特性は温度常温における1C放電と0.1C放電の容量比で示した。

【0023】

【表1】

10

20

30

40

種 別	マトリックスフィルム				短絡 の 発生	放電特性 1 C 放電容量/ 0.1 C 放電容量
	繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	目付け量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	繊維充填 比率(%)	最大孔径 ( $\mu\text{m}$ )		
PP不織布	1.5	10	25	20	無し	0.92
同上	2.4	11	23	34	有り	0.92
同上	2.4	15	31	28	有り	0.78
同上	2.4	22	45	17	無し	0.65
同上	1.7	12	28	22	無し	0.90
同上	1.7	8	18	37	有り	0.91
同上	1.5	7	21	23	無し	0.93
同上	1.5	5	17	30	有り	0.95
PE微孔膜	—	12	50	0.4	無し	0.17

【0024】表1に示した如く、最大孔径が約 $25\mu\text{m}$ 以下の場合は短絡の発生が無い。目付け量が小さく最大孔径が $25\mu\text{m}$ を超えるものは1C放電特性は良好であるが、短絡の発生が認められる。繊維径が約 $2\mu\text{m}$ を超えるものは目付け量が $20\text{g}/\text{m}^2$ を超えなければ最大孔径が $25\mu\text{m}$ 以下のものが得られず、この場合セパレータの電気伝導度が低いため1Cでの放電性能が劣る。繊維径が $1.5\mu\text{m}$ のものは目付け量が $7\text{g}/\text{m}^2$ でも最大孔径が $25\mu\text{m}$ 以下であり、繊維の分布が均一で密なマトリックスフィルムを形成するため、短絡の発生も無く、放電特性も優れている。

【0025】比較のために記したPE微孔膜は孔径が小さく短絡の発生は無いが、セパレータの伝導度が低く、1Cでの放電特性が極端に劣る。

【0026】表2は積層後含浸・一体硬化方式と正極、負極、セパレータ別途硬化後積層方式のゲル電解質系電池の放電特性を比較した表である。

【0027】

【表2】

方 式	放電特性 1 C 放電容量/ 0.1 C 放電容量
後含浸一体硬化方式	0.92
別途硬化後積層方式	0.73

【0028】表2に示した如く、後含浸一体硬化方式のほうが1Cでの放電特性が優れている。これは前記の如く、正極とセパレータ、負極とセパレータの界面のコンタクトが良好なためと推定される。また、本方式のほうが、電極、セパレータのハンドリング性が良く、電解質の硬化工程が一度で済み、量産性に優れている。

【0029】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明は高い安全性が期待される、非水系の高分子ゲル電解質または高分子固体電解質を用いた非水電解質二次電池において、信頼性及び電気的性能に優れ、かつ量産に適した電池を提供

するもので、その工業的価値は高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質二次電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 3 負極
- 5 セパレータ

【図1】

